

Particulate Matter Measurements

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

규제 및 인증시험(compliance testing)에서는 디젤 입자상물질(diesel particulate matter, DPM) 배출량의 중량분석(gravimetric determination)을 요구한다. DPM 샘플은 필터에 채집되어 그 무게를 측정한다. 샘플은 또한 화학분석(chemical analysis), 생물학적 활성 시험(biological activity test), 그리고 입자의 크기분포 해석(particle size distribution analysis) 등 여러 종류의 다른 시험도 거쳐야 한다. 광학적 방법(optical method) 및 광학장비(optical instrument)는 불투명도(opacity)와 같은 디젤매연(smoke)의 광학적 물성치(optical property)를 측정함으로써 디젤 입자상물질의 배출을 간접적으로 측정하기 위한 방법으로서 개발되고 있다. 또한, 불투명도(opacity)와 DPM의 중량분석(gravimetric analysis) 사이의 상관관계(correlation) 역시 개발되고 있다.

1. Gravimetric Method

배기가스의 일정 부피에 있는 전체 입자상물질의 실제 무게(mass)는 중량분석법(gravimetric method)에 의하여 측정된다. 대부분의 규제 및 인증시험(regulatory and compliance testing)에서는 등적채집(等積採集, constant volume sampling, CVS) 기법과 함께 디젤 입자상물질(DPM)의 중량분석(gravimetric determination)을 요구한다. 엔진에서 배출되는 배기가스는 “희석터널(dilution tunnel)”이라고 하는 장치에서 일정한 양의 공기와 혼합된다. 이 때, 최소한의 혼합공기(mixing air)로도 공기/배기가스(air/exhaust) 혼합기(mixture)를 특정 온도까지 충분히 냉각시킬 수 있다. 희석터널(dilution tunnel)에서 테플론(teflon, 열에 강한 수지, 상표명)이 코팅되어 있는 섬유유리 필터(fiberglass filter)를 통하여 가스 일부가 추출된다. 이후 온도와 상대습도가 조절되는 용기 안에 놓여있는 고정밀도 저울에서 이 필터의 무게를 측정한다. 희석공기(dilution air)의 양 뿐만 아니라 필터를 통과하는 샘플의 양 또한 정확히 조정되고 측정되었기 때문에 시험이 진행되는 동안 배출된 입자상물질의 전체 질량(total mass)은 정확히 계산될 수 있다. 최종결과는 시험절차(test procedure)에 따라 차량이 운행한 단위거리(km)당 배출된 DPM의 질량(g), g/km, 또는, 엔진에 의해 발생한 에너지(kW·h)당 입자상물질의 질량(g), g/kW·h로 나타낸다. 미국 시스템에서는 이와 동등한 의미의 단위로서 g/mi과 g/bhp·hr가 사용되기도 한다.

정의에 의하면, “입자상물질”은 52 °C 이하의 온도에서 채집된 희석 배기가스에서 테플론

화된 섬유유리 필터에 부착되는 어떤 물질로서 측정된다. (“Particulates” are measured as any material deposited on the teflonated fiberglass filter from the dilute exhaust gases sampled at temperature lower than 52 °C.) 이러한 정의에 따라 디젤 입자상물질에는 고체(solid) 뿐만 아니라, 황산(sulfuric acid) 또는 끓는점이 높은 탄화수소(high-boiling hydrocarbons)와 같이 52 °C 에서 안개(mist) 또는 액적(droplet)의 형태로 응축되는 액상물질(liquid material) 역시 포함된다. (보다 자세한 내용은 “DieselNet TP 3 Diesel Particulate Matter”를 참고할 것.)

1.1 Chemical Analysis

섬유유리 필터(fiberglass filter)에 포집된 DPM 샘플에 대하여 여러 가지의 비규제 배출물질들(non-regulated emissions), 즉, 가용성 유기물질(soluble organic fraction, SOF), PAHs (polynuclear aromatic hydrocarbons), 그리고 황산염(sulfate) 등을 측정하기 위한 화학분석(chemical analysis)을 수행하기도 한다.

디젤 입자상물질의 SOF (soluble organic fraction)은 “Soxhlet 추출장치(extractor)”에서 DPM 샘플을 추출하고 나서 측정하는 것이 일반적이다. (Perez, 1984) 가장 일반적으로 사용되는 용제(溶劑, solvent)는 EPA 에서 권장하는 화학물질인 DCM (dichloromethane)이다. 간혹 사용되는 용제(溶劑, solvent) 시스템에는 톨루엔(toluene), 벤젠/에탄올(benzene/ethanol) 및 벤젠/메탄올(benzene/methanol) 혼합물 등이 있다. 용제(溶劑, solvent)의 선택에 따라 추출되는 화합물의 상대적인 양이 서로 다르기 때문에 계측결과 역시 서로 다를 수 있다. 예를 들어 톨루엔(toluene)을 사용하는 경우 DCM 을 이용한 추출(extraction)과 비교하였을 때 무거운(heavy) PAH 의 추출(extraction)이 보다 유리할 수가 있다. 용제 혼합물(solvent mixture)에 알코올(alcohol)을 첨가하여 황산염(sulfate)을 추출(extraction)하기도 한다. (Perez, 1980)

한편, SOF 추출물(extract)을 이용하여 PAHs (polynuclear aromatic hydrocarbons)를 추가로 분석하기도 한다. 먼저 불활성가스(inert gas)를 이용한 저온증류(low temperature distillation)를 통하여 용제(solvent)를 제거한다. 이렇게 용제가 제거된 샘플(solvent-free sample)은 다시 증류(distillation)를 이용하여 추가로 분류(fraction)하고 나서 GC, HPLC, 그리고 질량분광계(mass spectrometry)와 같은 방법을 이용하여 PAH 를 측정한다.

DPM 의 황산염(sulfate) 함유량(content)은 입자상물질을 포함하고 있는 필터의 수분추출물(water extract)의 이온 색층(色層)분석법(ion chromatography)을 통하여 결정된다. 한편, DPM 의 유기 질성분(organic portion)을 측정하기 위하여 간혹 사용하는 또 다른 방법은 “진공 증발법(vacuum evaporation)”이다. 증발에 의해 구한 물질은 휘발성 유기물질(volatile organic fraction, VOF)이라고 한다. 하지만 이 방법의 단점은 일반적으로 수분(water)과 황산염(sulfate)이 함께 증발하여 VOF 에 포함된다는 것이다.

1.2 Biological Activity

DPM 의 생물학적 활성도(biological activity)는 일반적으로 SOF 성분의 “Ames bacteria test”에 의하여 평가되는데, 이 “Ames test”는 Berkeley 대학교의 생화학과(Biochemistry Department)에 근

무하는 Bruce Ames에 의하여 개발되었다. 이 방법에서는 우선, “Salmonella 박테리아(bacteria)”의 종류 일부를 선택하여 시험대상 물질에 노출(exposure)시킨다. 이러한 노출(exposure)의 결과로서 박테리아의 일부는 돌연변이를 일으킨다. 이후 박테리아의 일부는 원상태로 복귀하는데, 이러한 복귀돌연변이체(revertant)의 상대적인 숫자가 “Ames test”의 최종결과로서, 이는 시험 샘플의 “돌연변이성(mutagenicity)”을 나타내는 척도(measure)가 된다.

“Ames test”는 박테리아, 즉, 무핵(無核) 세포(prokaryotic cell)에서 수행되는 돌연변이성 시험(mutagenicity assay)이다. 비록 정확한 설명이 이루어지거나 또는 확실히 이해가 된 것은 아니지만, “Ames 돌연변이성(mutagenicity)”과 고등동물과 인간, 즉, 유핵(有核) 세포에서의 “장기간(longer term) 발암성(carcinogenicity)” 사이에는 상호관계가 있는 것으로 밝혀지고 있다. 한편, Hollstein은 여러 화학물질(chemical)에 대한 이러한 “Ames test”의 결과, 그리고 “Ames 돌연변이성(mutagenicity)”과 “발암성(carcinogenicity)” 사이의 상호관계 등을 정리하였다. (Hollstein, 1979)

1.3 Particle Size Analysis

입자의 크기분석(particle size analysis)은 디젤 에어로졸(diesel aerosol)을 구성하는 입자의 형태(shape)와 크기분포(dimensional distribution)를 결정하는 분석이다. 이러한 목적을 위하여 아래와 같은 여러 가지 방법을 사용할 수 있다. (Lipkea, 1978)

- **Casecade Impactor (CI)** : CI 는 직경의 범위가 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 인 입자의 크기분포(size distribution)를 구하는데 사용될 수 있다. 이 방법에서는 에어로졸 흐름(aerosol stream)을 충격판(impaction plate) 위에 있는 오리피스(orifice)를 통과시키는데, 여기에서 흐름의 방향이 90° 바뀌게 된다. 하지만 직경이 큰 입자는 관성(inertia)이 보다 크기 때문에 흐름을 따라가지 못하고 판(plate)에 충돌한다. 점점 작은 크기의 입자로 분류하기 위하여 여러 단계(stage)의 충격기(impactor)가 사용된다.
- **Diffusion Battery (DB)** : 충격기(impactor)와 결합되어 있는 DB 는 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 범위의 입자를 분리할 수 있다. (Boulard, 1988) 디젤 에어로졸 입자(aerosol particle)는 크기가 충분히 작기 때문에 브라운 운동(Brownian motion)을 한다. 입자들은 단면적이 작은 덕트 내에서 유동에 의해 운반되는 경우 벽에 부착된다. 분석기(analyzer)에서, 가스는 서로 다른 단면을 갖는 평행관(parallel tube)를 통과하여 흐른다. 상응하는 튜브 직경(tube diameter)에서 멈추지 않는 에어로졸(aerosol)의 분율(fraction)이 각 튜브의 하류점에 위치하고 있는 필터에서 측정된다. 질량분포(mass distribution)는 공정 알고리즘(processing algorithm)에서 계산된다.
- **Electrical Mobility Analyzer (EMA)** : EMA 는 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 사이에 있는 에어로졸(aerosol)의 입자크기분포(size distribution)를 측정할 수 있다. 입자들은 이온(ion)운(雲, cloud)을 통과하여 흐름으로서 EMA 에 충전된다. 그후 에어로졸(aerosol)은 입자의 전기적 운동성(electrical mobility)에 따라 높은 전기장(high electrical field)에서 분류가 된다. 입자의 크기분포는 운동성(mobility)과 크기(size) 사이의 관계식에 근거하여 얻어진다.

- **Photon Correlation Spectroscopy (PCS)** : PCS 는 에어로졸(aerosol)에서 입자에 의해 확산(diffusion)되는 빛의 강도(light intensity)의 섭동(fluctuation)을 이용한다. 희석터널(dilution tunnel) 안에 존재하는 디젤 에어로졸(aerosol)을 통과하도록 레이저 광선을 보낸다. 입자의 직경은 에어로졸(aerosol)에 의해 확산되는 빛(light)의 섭동(fluctuation)을 통계적으로 분석하여 구한다.

2. Optical Methods

DPM 의 측정에 있어서 중량분석법(gravimetric method)의 경우 간단한 장비가 장착되어 있는 큰 희석터널(dilution tunnel)을 필요로 하기 때문에 오로지 시험실(laboratory)에서 수행되어야 한다. 한편, 입자상물질의 광학특성(optical property)을 이용하는 간단한 장비들이 개발되어 정비소(maintenance shop) 또는 실차(field) 시험과 같은 시험실(laboratory) 이외의 장소에서도 DPM 의 배출을 평가할 수 있게 되었다. 이러한 장비는 간혹 “매연측정기(smoke meter)”라고도 한다.

2.1 Measuring Principles

다음은 매연(smoke)의 측정에 사용되는 용어들이다.

- **Opacity** : 불투명도(opacity)는 입사광선(incident light) 중에서 매연(smoke)에 의하여 흡수(absorption) 또는 산란(scattering)된 분율(fraction)을 나타내며, 경로의 길이(path length)에 의존한다. 경로의 길이(path length)가 무한대일 경우 불투명도(opacity)는 100 %가 된다.
- **Transmittance** : 투과율(transmittance)은 입사광선(incident light) 중에서 매연(smoke)을 통과하여 투과되는 분율(fraction)을 나타낸다. 투과율(transmittance)과 불투명도(opacity)의 합은 1(즉, 100 %)이다.
- **Reflectance** : 반사율(reflectance)은 물체의 표면에서 반사되는 입사광선(incident light)의 분율(fraction)을 나타낸다.
- **Smoke Number** : 매연수(smoke number)는 매연필터(smoke filter)의 표면이 그을음(soot)에 의하여 검게 됨으로서 나타나는 매연필터에 의한 반사율(reflectance)의 저감분율(fractional reduction)을 가리킨다.
- **Extinction Coefficient** : 상각계수(extinction coefficient)는 광선의 강도(light intensity)가 e ($= 2.718$)만큼 감소하는 경로길이(path length)의 역수로서, 매연의 밀도(smoke intensity)에 비례한다.

한편, 매연측정기(smoke meter)에는 다음과 같이 두 가지의 종류가 있는데, 이들은 각각 서로 다른 측정원리를 이용한다.

- **Opacity Meter** : 불투명도 측정기(opacity meter)는 배기가스의 매연(smoke)을 측정한다.
- **Smoke Number Meter** : 매연수 측정기(smoke number meter)는 종이필터(paper filter)에 포집되는 그을음(soot)을 광학적으로(optically) 평가한다.

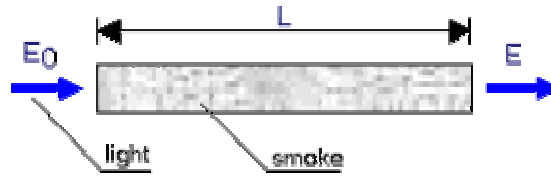


Figure 1 Opacity Measurement

불투명도 측정기(opacity meter)의 원리가 위의 Figure 1에 나와 있는데, 이는 광원(light source) 및 광검출기(light detector)와 관련이 되어 있다. 길이가 L 인 매연(smoke)의 불투명도(opacity)는 다음과 같이 빛의 강도(light intensity), E_0 및 E 를 이용하여 계산된다.

$$\text{Opacity} = 1 - E/E_0 = 1 - \exp(-KL) \quad (1)$$

여기에서,

E_0 : light intensity before the smoke column, W/cm^2

E : light intensity after the smoke column, W/cm^2

K : extinction coefficient, $1/cm$

L : light path length, cm

“PHS (Public Health Service) 불투명도 측정기(opacity meter)” 또는 “Colesco”와 같은 일부 불투명도 측정기(opacity meter)는 매연(smoke)이 배출되는 “원래의 위치(in-situ)”에서 측정하기 위하여 개발되었다. 이 장치들은 차량의 배기관(tailpipe)에 장착되어 배출되는 배기가스 흐름을 가로지르는 빛의 감쇄(light attenuation)를 평가한다. 하지만 이러한 장비들은 강한 햇빛과 같은 주변의 상황에 의해 교란될 수가 있다. 한편, “Hartridge” 또는 “Bosh RTT100 불투명도 측정기(opacity meter)”와 같은 다른 측정장비는 통합된(integral) 샘플링 시스템이 포함되어 있다. 즉, 특별히 제작된 펌프가 장비 안에서 측정셀(measuring cell)을 통하여 배기가스 샘플을 추출하는데, 여기에서 실제 광학측정이 이루어진다. 실제 광선의 경로길이(actual light path length), L 은 사용되는 장비의 타입에 따라 달라지는데, 이는 스택(stack)의 직경과 거의 일치한다. 채집 불투명도 측정기(sampling opacity meter)에서 빛의 경로(light path)는 측정셀(measuring cell)의 길이에 따라 달라진다. 예를 들어 “Hartridge 측정기(opacity meter)의 경우 유효 경로길이(effective path length)는 45.72 cm 이다.

불투명도(opacity)는 일반적으로 백분율로 표시된다. 0% 불투명도(opacity)는 깨끗한 공기, 그리고 100% 불투명도(opacity)는 무한대의 매연(infinite smoke)을 나타낸다. 한편, 일반적으로, 2% 이하의 불투명도(opacity)는 맨눈(bare eye)에는 보이지 않는 상태를 의미하고, 5% 이상의 불투명도

(opacity)가 되면 가시적인 매연 기둥(visible plumes of smoke)가 형성된다.



Figure 2 Smoke Number Measurement

위의 Figure 2는 종이필터 매연측정기(paper filter smoke meter)에 응용되는 측정원리를 나타내고 있다. 먼저, 배기가스를 추출하여 종이필터(paper filter)를 통과하게 한 후 광학특성을 평가한다. 필터의 반사율(reflectance)은 그을음(soot)이 누적됨에 따라 점차 감소한다. 0~10 또는 0~100 사이에 선형적으로 변하는 필터 반사율(reflectance)의 감소분율(fractional reduction)이 매연수(smoke number)를 나타낸다. (아래의 식 (2)를 참조하라) 예를 들어, 깨끗한 필터일 때 50%의 입사광선(incident light)을 반사하고 매연이 쌓여 있는 필터(smoke laden filter)가 되었을 때의 반사율이 40% 일 경우, 이 필터의 매연수(smoke number)는, 스케일이 0~100인 경우에는 20, 그리고 0~10 스케일인 경우에는 2가 된다.

$$\text{Smoke Number} \sim 1 - (E/E_0) / (E_{\text{clean}}/E_0) \quad (2)$$

여기에서,

E_0 : light intensity incident on the filter, W/cm^2

E : light intensity reflected from soot laden filter, W/cm^2

E_{clean} : light intensity reflected from a clean filter, W/cm^2 .

표준 매연수법(standard smoke number method)에는 (1) Bosh 매연수(smoke number), (2) 매연수(smoke number)의 스케일이 0~10인 ASTM D 2156 (Bacharach), 그리고 (3) 스케일이 0~100인 SAE (ARP 1179) 등이 있다.

2.2 Opacity and DPM Mass Fraction

측정된 불투명도(opacity) 또는 매연수(smoke number)를 DPM 질량단위(mass unit)로 변환하는 방법에 대한 고찰이 Homan에 의해 수행되었다. (Homan, 1985) 한편, 여기에서 짚고 넘어가야 할 것은 광학적 방법(optical method)은 중량분석(gravimetric analysis)보다 덜 정확하다는 것이다. 한편, 다음과 같은 현상이 발생할 경우 변환방정식(conversion equation)을 적용할 수 없다.

- 배기가스에 과도조건(transient condition) 또는 냉시동(cold-start)에 의한 백연(white smoke), 또는 청연(blue smoke)이 존재하는 경우,
- 매연(smoke)이 중유(heavy liquid fuel)의 열분해된 액적(pyrolyzed droplet)에서 형성되는 경우,
- 매연에 황산(sulfuric acid)(즉, 황산염 입자상물질, sulfate particulates)이 포함되어 있는 경우,

- 연료첨가제(fuel additive)에서 배출되는 것과 같은 비탄소입자 덩어리(non-carbonaceous solid)가 매연(smoke)에 존재하는 경우.

한편, 다음 식들은 배기가스에 존재하는 DPM의 농도 (g/cm^3), 그리고 매연의 불투명도(opacity)와 온도로부터 DPM의 질량분율(mass fraction)을 계산할 때 사용할 수 있다. 이 식들은 Green이 발표한 데이터를 이용한다. (Green, 1980)

$$T_E = 1 - O_E \quad (3)$$

$$K = -\ln(T_E)/L \quad (4)$$

$$\rho_{\text{exh}} = 0.001 \text{ PM}/RT \quad (5)$$

$$S_p = 86400 \quad \text{for } T < 553 \text{ K}$$

$$S_p = 348.13 T - 106117 \quad \text{for } 553 < T < 623 \text{ K} \quad (6)$$

$$S_p = 110769 \quad \text{for } T > 623 \text{ K}$$

$$\rho_{\text{exh}} = K/S_p \quad (7)$$

$$Y = \rho_S / \rho_{\text{exh}} \quad (8)$$

여기에서,

O_E : opacity, dimensionless,

T_E : transmittance, dimensionless,

ρ_{exh} : density of exhaust gas, g/cm^3 ,

P : pressure, Pa (barometric pressure = 101,325 Pa),

M : molecular weight of exhaust gas, kg/kmol (approximately 29 kg/kmol),

R : gas constant, 8,314.34 J/kmol·K,

T : temperature, K,

S_p : optical cross-section of soot, cm^2/g ,

ρ_S : soot density in exhaust gas, g/cm^3

Y : mass fraction of soot in sampled gas, dimensionless.

참 고 문 헌

- Boulard, D., and Diouri, M., 1988, "A New Inertial and Diffusional Device (SDI 2000)," J. Aerosol Sci., 19, pp. 927-930.
- Green, G. L., and Wallace, D., 1980, "Correlation Studies of an In-Line, Full-Flow Opacitymeter," SAE 801373.
- Hollstein, M., and McCann, J., 1979, Mutation Research, 65, pp. 133-226.

4. Homan, H. S., 1985, "Conversion Factors among Smoke Measurements," SAE 850267.
5. Lipkea, et al., 1978, "The Physical and Chemical Character of Diesel Particulate Emissions, Measurement Techniques and Fundamental Considerations," SAE 780108.
6. Perez, J. M., 1984, "Cooperative Development of Analytical Methods for Diesel Emissions and Particulates, Solvent Extractables, Aldehydes, and Sulfate Methods," SAE 840413.
7. Perez, J. M., et al., 1980, "Informational Report on the Measurement and Characterization of Diesel Exhaust Emissions," CRC Report No. 517.